PAT-NO:

JP409157073A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09157073 A

TITLE:

REACTION CHAMBER MADE OF CARBON

PUBN-DATE:

June 17, 1997

INVENTOR-INFORMATION: NAME MITANI, MASATO KOBAYASHI, MINETAKA YUBUNE, KAZUYUKI

TAKEUCHI, TAKAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

DENKI KAGAKU KOGYO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO:

JP07314492

APPL-DATE:

December 1, 1995

INT-CL (IPC): C04B041/87, B01J012/00 , B65D001/09 , C23C016/42

#### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reaction chamber made of carbon which enables high temp. reaction between a silicon halide and hydrogen and does not cause corrosion or cracks during the reaction by applying a silicon carbide coating film on the inner or outer surface or on both of inner and outer surfaces of the chamber.

SOLUTION: The inner or outer surface or both of inner and outer surfaces of a reaction chamber made of carbon (e.g. graphite cylindrical chamber) are coated with a silicon carbide film of 1 to 500μ m thickness, preferably by CVD (chemical vapor deposition) method. By this method, the obtd. reaction chamber is suitable as a reaction chamber to be used, for example, in the production of trichlorosilane by the reaction of tetrachlorosilane and hydrogen at high temp. In order to form a silicon carbide coating film by CVD method on the outer surface, inner surface or both of outer and inner surfaces of the chamber, such a method is preferable, for example, that uses a mixture gas of a silicon halide compd. such as tetrachlorosilane and trichlorosilane and methane, propane, etc. The obtd. silicon carbide film is dense and homogeneous without pinholes and has excellent chemical stability.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

# 特開平9-157073

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl.8	識別記号	<b>庁内整理番号</b>	FΙ			技術表示箇所
C 0 4 B 41/87			C 0 4 B 4	1/87	•	V
B 0 1 J 12/00			B01J 1	2/00		
B 6 5 D 1/09			C 2 3 C 1	6/42		
C 2 3 C 16/42			B 6 5 D	1/00		A
			審查請求	未請求	請求項の数 5	OL (全 3 頁)
(21)出願番号	<b>特顧平7</b> -314492		(71)出顧人	0000032	<u> </u>	
				電気化	学工業株式会社	
(22)出願日	平成7年(1995)12月1日			東京都	千代田区有楽町	1丁目4番1号
			(72)発明者	三谷 真人		
				新潟県	西頸城郡青海町	大字青海2209番地
				電気化学工業株式会社青海工場内		
			(72)発明者	小林 🕹	经	
				新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地		
				重気化4	学工業株式会社	青海工場内
			(72)発明者	湯舟	可之	
				新潟県南	<b>西頸城郡青海町</b> 方	大字青海2209番地
				電気化	学工業株式会社	青海工場内
			最終頁に続く			

# (54) 【発明の名称】 カーボン製反応容器

# (57)【要約】

【課題】 カーボン製反応容器を得る。

【解決手段】 容器の内面、外面又は内外面に、炭化珪

素被膜を施してなるカーボン製反応容器。

10

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 容器の内面、外面又は内外面に、炭化珪 素被膜を施してなることを特徴とするカーボン製反応容 哭。

【請求項2】 請求項1記載のカーボン製反応容器が、 数個の略円筒状物を積み重ねて形成されたことを特徴と するカーボン製反応容器。

【請求項3】 請求項1記載の炭化珪素被膜が、CVD 法により形成された厚さ10~500μmの炭化珪素被 膜であることを特徴とするカーボン製反応容器。

【請求項4】 ハロゲン化珪素と水素を反応させるため の反応容器であることを特徴とする請求項1記載のカー ボン製反応容器。

【請求項5】 請求項1記載のカーボン製反応容器のカ ーボンが黒鉛であることを特徴とするカーボン製反応容

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、容器内面、外面又は内 外面が炭化珪素被膜により被覆されたカーボン製反応容 20 器に関し、詳しくは、ハロゲン化珪素と水素との高温反 応において、腐食や割れが発生しないカーボン製反応容 器に関する。

#### [0002]

【従来の技術】ハロゲン化珪素等は、半導体や太陽電池 等の素子に使用される高純度シリコンの原料として益々 **需要の増加が見込まれており、従来からこれらを効率良** く製造することが要望されている。この製法の一部とし て、例えば、テトラクロルシランと水素によるトリクロ ルシラン、ジクロルシランの製造があり、この反応用容 30 器として、カーボン製反応容器等が知られている。これ らの容器は、長時間の使用で水素等に起因する腐食及び 割れ等が発生する恐れがあり、特に、カーボン製反応容 器は、水素や耐火材より由来する水などが存在すると腐 食や割れを生じたり、又、内面のカーボンの均質性や純 度に問題があり、この改良が望まれている。

# [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる欠点 を解決するものであり、クロルシラン類と水素との反応 による製法等において、反応容器として、高温で効率的 40 に反応させることのできるカーボン製反応容器を得るこ とを種々検討した結果、炭化珪素被膜を有するカーボン 製反応容器を見いだし、本発明の目的であるカーボン製 反応容器に到達した。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1 の発明は、容器の内面、外面又は内外面に、炭化珪素被 膜を施してなることを特徴とするカーボン製反応容器で ある。本発明の第2の発明は、第1の発明のカーボン製 ことを特徴とするカーボン製反応容器である。本発明の 第3の発明は、第1の発明の炭化珪素被膜が、CVD法 により形成された厚さ10~500µmの炭化珪素被膜 であることを特徴とするカーボン製反応容器である。本 発明の第4の発明は、ハロゲン化珪素と水素を反応させ るための反応容器であることを特徴とする第1の発明の カーボン製反応容器である。本発明の第5の発明は、第 1の発明のカーボン製反応容器のカーボンが黒鉛である ことを特徴とするカーボン製反応容器である。

【0005】以下、本発明を更に詳細に説明する。ま ず、本発明は、容器の内面、外面又は内外面に、炭化珪 素被膜を施してなるカーボン製反応容器である。カーボ ン製反応容器の形状については、特に制限はないが、一 般的には、反応容器の強度保持及び炭化珪素被膜が剥離 しないために、カーボンの厚さは0.5~20cmで、 好ましくは1.5~15cmのものである。前記炭化珪 素被膜に特に制限はないが、CVD法により形成された 厚さ10~500μmの炭化珪素被膜が好ましい。又、 カーボン製容器を形成するカーボンは、等方性材質構造 を有するカーボン又は黒鉛が好ましく、特に、高純度処 理を施した気密性の等方性材質構造を有する黒鉛が好ま LW

【0006】容器内面、外面及び内外面のカーボン材質 に、CVD法で炭化珪素被膜を形成するためには、例え ばテトラクロルシラン又はトリクロルシランのようなハ ロゲン化珪素化合物とメタンやプロパンなどの混合ガス を用いる方法、またはメチルトリクロロシラン、トリフ ェニルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチル ジクロロシラン、トリメチルクロロシランのような炭化 水素基を有するハロゲン化珪素化合物を、水素で熱分解 しながら、加熱されたカーボン材質面に直接的に炭化珪 素を被覆させる方法で行われる。形成された炭化珪素被 膜は、緻密均質なピンホールのない被膜であり、化学安 定性に優れ、この反応容器中でハロゲン化珪素と水素と の高温反応を行っても、腐食及び割れが発生しないもの である。CVD法により形成された炭化珪素被膜の厚さ は、10~500µmであり、30~300µmが好ま しい。10μm未満では、炭化珪素被膜の腐食、割れ防 止効果が発揮されず、500μmを越えるとカーボン素 材の割れ助長、膜のひび割れを起こし、経済的に高価と なる。

【0007】本発明のハロゲン化珪素は、例えば、テト ラクロルシラン、トリクロルシラン、ジクロルシラン、 クロルシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリ クロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロ ロシラン、トリメチルクロロシラン等である。

【0008】本発明において、ハロゲン化珪素と水素と を存在させた高温反応とは、具体的には、例えば、下記 (1)式で示される反応があり、又、トリクロルシラン 反応容器が、数個の略円筒状物を積み重ねて形成された「50」からモノシランを合成する場合の、次の(2)~(4)

の不均斉化反応等がある。本発明の反応容器は、特に \* \*(1)及び(2)の反応に適するものである。

SiCl4 +H2 ⇔SiHCl3 +HCl (1)

(2) 2SiHCl₃ ⇔SiCl₄ +SiH₂ Cl₂

2SiH2 Cl2 ⇔SiHCl3 +SiH3 Cl (3)

2SiH3 Cl ⇔SiH2 Cl2 +SiH4 (4)

素以外の原料、生成物及び触媒を含有してもよい。本発 明における反応温度は、(1)においては、一般的に8 00℃以上、好ましくは、1000℃以上であり、

(2)  $\sim$  (4) においては、50℃以上である。また、 製造を効率化するために、原料を連続的に供給し、生成 物を連続的に取り出すこともできる。

【0009】本発明の反応容器は、反応容器中にハロゲ ン化珪素を存在させ、高温反応させることができる反応 容器である。本発明の反応容器は、略円筒状カーボン製 反応容器であり、形状には特に制限はない。この容器は 一体型でもよいが、数個の略円筒状物を積み重ねて形成 されたカーボン製反応容器が好ましい。又、カーボン製 反応容器の上蓋部及び下底部を形成する部分も、内面、 ましい。

#### [0010]

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説 明する。

#### 実施例1

}

直径15cm、高さ10cm、厚さ3cmの等方性黒鉛 からなる黒鉛製略円筒状物をCVD反応装置内に設置 し、内部をアルゴンガスで置換したのち、前記黒鉛製円 筒状物を1200℃に加熱した。ついで、CVD反応装 置内にトリクロルメチルシランと水素の混合ガス(モル 30 比1:5)を導入し、CVD法により円筒状物の内外面 に厚さ200μmの炭化珪素被膜を形成した。この操作 を繰り返し、3個の円筒状物の内外面に炭化珪素被膜を 形成した。次に、この3個の円筒状物を積み重ねて密閉 反応容器を形成し、この密閉カーボン製反応容器に配管 及び加熱装置をセットし反応装置として整えた。この反※

前述のごとく、本発明の反応容器中には、ハロゲン化珪 ※応装置に、テトラクロルシランと水素(モル=1:1) を供給し、常圧、反応温度1100℃で反応を行い、生 成物であるトリクロルシランを得た。この操作を連続的 に2000時間行い、終了後、反応容器の内外面を観察 10 し、腐食及び割れの有無を調べたが、内外面に特に異常 はなかった。

#### 【0011】実施例2

実施例1において、反応温度を1500℃とした以外は 同様に行った。連続的に2000時間反応を行い、終了 後、反応容器の内外面を観察し、腐食及び割れの有無を 調べたが、内外面に特に異常はなかった。

## 【0012】実施例3

実施例1において、CVD法により容器内外面に厚さ5 Oμmの炭化珪素被膜を形成した以外は、同様に行っ 外面又は内外面に、炭化珪素被膜を施してなるものが好「20」た。連続的に2000時間反応を行い、終了後、反応容 器の内外面を観察し、腐食及び割れの有無を調べたが、 内外面に特に異常はなかった。

### 【0013】比較例1

実施例1において、CVD法により容器内面に炭化珪素 被膜を形成しない以外は、同様に行った。連続的に20 00時間反応を行い、終了後、反応容器の内外面を観察 し、腐食及び割れの有無を調べたが、内外面の腐食がひ どく、割れもあった。

#### [0014]

【発明の効果】以上、説明したとおり、本発明の略円筒 状カーボン製反応容器の内面、外面又は内外面に、CV D法により形成された炭化珪素被膜を有するカーボン製 反応容器は、ハロゲン化珪素の高温反応が可能で、腐食 や割れの発生防止に効果的なカーボン製反応容器を提供 する。

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 孝夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内